

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-298135

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/48

H01M 4/62

(21)Application number : 07-103464

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1995

(72)Inventor : INOUE AKIYUKI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery wherein safety is enhanced to be excellent in a charge/discharge cycle characteristic and to have high discharge voltage and high capacity by adding a nonionic surfactant in at least one of negative/positive electrode materials and an electrolyte.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery composed of nonaqueous electrolyte including a positive/negative electrode material and lithium salt, a nonionic surfactant is added in at least one of the negative/positive electrode material and the electrolyte. The nonionic surfactant preferably contains polyoxyethylene. This nonionic surfactant is preferably added in a positive/ negative electrode sheet. An amount of this content, in the case of containing in each sheet, is preferably about 0.1 to 10wt.% relating to a compound. The negative electrode material is a compound capable of storing/releasing a lithium ion, to list, for instance, a light metal, light metal alloy, carbon compound, inorganic oxide, etc.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-298135

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z A
4/48			4/48	
4/62			4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-103464

(22)出願日 平成7年(1995)4月27日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井上 礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

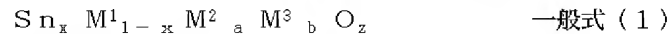
【目的】高い放電動作電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性、良好な安全性を有する非水二次電池を提供する。

【構成】負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該負極材料、正極材料、電解液のいずれかにノニオン系の界面活性剤を含有させたことを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極材料、負極材料、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池に関し、該負極材料、正極材料、電解質の少なくとも1つにノニオン界面活性剤を含有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 正極材料、負極材料、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池に関し、該負極材料および／または正極材料にノニオン界面活性剤を含有することを特徴とする非水二次電池。



ここで、 Sn と M^1 とは、機能元素であり、リチウムイオンの吸蔵、放出に伴って価数が増減し、充放電容量に寄与のできる元素のことを示す。 M^1 は遷移金属元素、より好ましくはFe、Mn、鉛、ゲルマニウムを表す。 x は1以下の数、好ましくは0.5以上、1以下である。 M^2 は非晶化可能な元素であり、Al、B、P、Siの少なくとも1種を、 M^3 は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素を表す。 a は0.2以上、2以下の数、 b は、1以下の数で、 $0.2 < a + b < 2$ 、 z は1以上6以下の数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高容量で、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めた非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】特開平4-328278号公報では正極中に炭酸リチウムを添加して過充電時の急激な温度上昇を抑えることが記載されている。又、米国特許第4465747号明細書には珪酸塩のような無機酸塩を添加して電解質の分解を抑えることが記載されている。

【0003】一方、特開平6-275268号には SnO 、特開平6-325765号には珪素酸化物、特に珪素が4価以下の価数である珪素酸化物、特開平6-338325号には錫と他の元素の複合酸化物を負極材料として用いることが記載されている。これらの負極材料には、高放電電位かつ高容量のものもあるがサイクル寿命に優れたものは開発されておらず、二次電池の性能としては不十分である。

【0004】体積当たりの容量を向上させるためには、電極シートの密度を上げる必要がある。しかし、密度を高くするためにプレス圧を上げると充放電サイクル特性が悪化したり、安全性が悪化し好ましくない。また電極シートの濡れ性が不十分のため、電解液の注入工程に長時間かかり生産性が悪かった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、安全性を高め充放電サイクル特性を改良し、かつ高い放電電圧、高容量の非水二次電池を得ることである。また、製造が容易な非水二次電池を得ることである。

【請求項3】 該ノニオン界面活性剤がポリオキシエチレンを含有することを特徴とする請求項1及び請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該負極材料が錫を主体とする複合酸化物であることを特徴とする請求項1から請求項3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該負極材料が次の一般式(1)で表される非品質の複合酸化物であることを特徴とする請求項4に記載の非水二次電池。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極材料、負極材料、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極材料、正極材料、電解質の少なくとも1つにノニオン界面活性剤を含有することで達成される。

【0007】また該ノニオン界面活性剤にエチレンオキサイドを含有している材料を使用した非水二次電池で達成される。

【0008】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0009】本発明で用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン（プロピレン等）グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン（プロピレン等）アルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイド、N. Schonfeldt著 SURFACE ACTIVE ETHYLENE OXIDE ADDUCTS (PERGAMON PRESS 1969) P719~807記載の化合物が挙げられる。

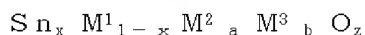
【0010】好ましいのは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレンアルキルエーテルである。特に好ましいのは、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンアルキルエーテルである。

【0011】具体例を下記に挙げるがこれに限定されるものではない。

W-1	Pluronic R 31R1 (BASF社製)
W-2	Pluronic R 17R2 (BASF社製)
W-3	Pluronic R 25R4 (BASF社製)
W-4	Pluronic L121 (BASF社製)
W-5	Pluronic L61 (BASF社製)
W-6	Pluronic L64 (BASF社製)
W-7	Tetronic 1501 (BASF社製)
W-8	Pluronic 702 (BASF社製)
W-9	Tetronic R 130R2 (BASF社製)
W-10	ノニルフェニル-O-(CH ₂ CH ₂ O) _n H n=50
W-11	C ₉ H ₁₉ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H n=40

【0012】本発明のノニオン系界面活性剤は正極シート、負極シート、電解液いずれに含有させても良いが、正極シート、負極シートに含有させるのが好ましい。含有量は各シートに含有させる場合は、合剤に対し0.1重量%~10重量%が好ましく、0.3重量%~5重量%がより好ましく、0.3重量%~2重量%がより好ましい。電解液に含有させる場合は、電解液に対し0.1重量%~10重量%が好ましく、0.2重量%~3重量%がより好ましく、0.2重量%~2重量%がより好ましい。

【0013】本発明で用いられる負極材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物である。例えば軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物があげられる。これらは単独でも、組み合わせで用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。好ましい負極材料としては、軽金属、炭素質化合物及び金属酸化物である。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。軽金属としてはリチウムが好ましい。軽金属合金としては、リチウムと合金を作る金属あるいはリチウムを含む合金が挙げられる。Al, Al-Mn, Al-Mg, Al-Sn, Al-In, Al-Cdが特に好ましい。炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB, P, N, S, SiC, B₄Cを0~10重量%



ここで、SnとM¹とは、機能元素であり、リチウムイオンの吸蔵、放出に伴って価数が変化し、充放電容量に寄与のできる元素のことを示す。M¹は遷移金属元素、より好ましくはFe, Mn、鉛、ゲルマニウムを表す。xは1以下の数、好ましくは0.5以上、1以下である。M²とM³は一般式(1)の化合物を全体として非晶質化させるための元素であり、M²は非晶化可能な元素であり、Al, B, P, Siの少なくとも1種を、M³は非晶質の修飾が可能な元素であり、周期律表第1

含んでもよい。

【0014】酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。

【0015】遷移金属化合物としては、特にV, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44, 972号記載のLi_pCo_qV_{1-q}O_z (ここでp=0.1~2.5, q=0~1, z=1.3~4.5)を挙げる事が出来る。

【0016】遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族~15族の元素、Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。例えば、Al₂O₃, Ga₂O₃, SiO, SiO₂, GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, SnSiO₃, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₂O₄, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅, SnSiO₃, GeS, GeS₂, SnS, SnS₂, PbS, PbS₂, Sb₂S₃, Sb₂S₅, SnSiS₃などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えばLi₂GeO₃, Li₂SnO₂であつてもよい。

【0017】本発明に於いて特に好ましい負極材料は、錫を主体とする複合酸化物を用いたものである。より好ましくは、非晶質の複合酸化物であり、次の一般式(1)で表される。

一般式(1)

族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素を表す。aは0.2以上、2以下の数、bは、1以下の数で、0.2<a+b<2、zは1以上6以下の数を表す。

【0018】本発明の負極材料は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuKα線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましく

は 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0019】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0020】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 5°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては 500°C 以上 1500°C 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 2°C 以上 107°C 以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の50%」から「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の80%」から「焼成温度($^\circ\text{C}$ 表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0021】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0022】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは $0.1\sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができ

る。

【0023】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$

【0024】 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$

【0025】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$

【0026】 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$

【0027】 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.05}$

【0028】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0029】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0030】本発明で用いられる正極活物質は、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよいが、特に、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲナイドから選ばれる。特に遷移金属酸化物が好ましく、更にリチウムを含む遷移金属酸化物が特に好ましい。

【0031】本発明で用いられる好ましい遷移金属としてはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Wを挙げることができ、これら遷移金属の化合物の中では、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタンなどが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。又、リチウムを含む遷移金属酸化物として用いることもできる。

【0032】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物、あるいは、P, B, Siを含むような非品質網目形成剤（例えば、 P_2O_5 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 など）と混合して焼成しても良い。また、Na, K, Mgなどのアルカリ金属イオンおよび／またはSi, Sn, Al, Ga, Ge, Ce, In, Biなどを含む化合物と混合して焼成しても良い。リチウムを含む遷移金属酸化物は、例えば、リチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することができる。

【0033】本発明で用いられる好ましい正極活物質の具体例は、特開昭61-5262号公報、米国特許第4,302,518号明細書、特開昭63-299056号、特開平1-294364号、特公平4-30146号、米国特許第5,240,794号、同5,153,081号、特開平4-328,258号、特開平5-54,889号等に記載されている。代表的な化合物を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMn

O_2 、 $Li_xMn_2O_3$ 、 $Li_xMn_bCo_{2-b}O_z$ 、 $Li_xMn_bNi_{2-b}O_z$ 、 $Li_xMn_bV_{2-b}O_z$ 、 $Li_xMn_bFe_{1-b}O_z$ 、 $Li_xCo_cB_{1-c}O_2$ （ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=0.85\sim0.99$ 、 $z=1.5\sim5$ ）があげられる。

【0035】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60,867号の段落35、特開平7-14,579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0036】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu m$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50m^2/g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0037】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに、電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO などやまたはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。

【0038】表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、 $0.1\sim10$ 重量%が好ましい。また、 $0.2\sim5$ 重量%が特に好ましく、 $0.3\sim3$ 重量%が最も好ましい。

【0039】また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサ이드などにより処理することが挙げられる。また、負極材料の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けるなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料は水洗などの精製工程を経てもよい。

【0040】電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラ

一、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0041】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0042】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0043】イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0044】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネ

ート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{C}_{11}\text{O}_4^-$ 、低級脂肪酸カルボン酸イオン、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも環状カーボネート及び／または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。それらの支持塩では、 LiPF_6 を含ませることが特に好ましい。

【0045】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0046】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グリウム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モ

ルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0047】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプレビレンおよび／またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用セパレーターとして用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用セパレーターの範囲で用いられる。例えば、5~300μmが用いられる。セパレーターの製造は、ポリマーの合成後、孔の作り方としては、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせでもよい。

【0048】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0049】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、偏平、角などいづれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のと

き、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000μmが特に好ましい。

【0050】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9~1.1が好ましい。特に、0.95~1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0051】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket 亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇によ

り電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩などがあげられる。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0052】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコンペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0053】本発明の好ましい組合せは、前記のノニオン界面活性剤および上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に負極材料として、リチウム金属、リチウム合金（ $\text{Li}-\text{A}$ 1）、炭素質化合物、酸化物（ LiCoVO_4 、 SnO_2 、 SnO 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 SnSiO_3 、 $\text{SnSi}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.2}$ ）、硫化物（ TiS_2 、 SnS_2 、 SnS 、 GeS_2 、 GeS ）などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。特に錫を主体とする金属酸化物が好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。

【0054】正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $x=0.05\sim 1.2$ ）から選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共

に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。

【0055】正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。

【0056】また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 LiPF_6 を含み、さらに、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、コイン、ボタン、シリンダー、扁平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0057】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0058】合成例-1

一酸化錫13.5g、二酸化珪素3.6g、酸化マグネシウム0.64g、酸化ほう素0.69gを乾式混合し、アルミナ製のつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1200℃で10時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、これを粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径4.5 μm の $\text{SnSi}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ を得た。

（化合物1-A）また、CuK α 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0059】同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、下記の化合物を得た。 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ （1-B）、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}$

$Mg_{0.2}O_{2.7}(1-C)$ 、 $SnSi_{0.6}P_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.9}(1-D)$ 、 $SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{2.75}(1-E)$ 、 $SnSi_{0.5}P_{0.1}B_{0.1}Ca_{0.3}O_{2.7}(1-F)$ 。

【0060】実施例-1

負極材料として、合成例-1で合成した化合物1-Aを用いて、それを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビリニデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ $18\mu m$ の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さにて切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは $124\mu m$ であった。正極材料として、 $LiCoO_2$ を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu m$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、 $240\mu m$ の帯状正極シートを作製した。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点 $-40^{\circ}C$ 以下の乾燥空気中で $150^{\circ}C$ 2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート(8)、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター

(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シート(9)およびセパレーター(10)の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0061】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)に収納した。1L当たり $LiPF_6$ と $LiBF_4$ を各々0.9, 0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、(14)は安全弁である。この電池をサンプル-1とする。本発明の界面活性剤を下記のように負極シートに添加し、プレス圧を変更し負極膜厚を下記のようにした以外はサンプル-1と同様に円筒型電池を製作した。充放電条件は、 $4.2\sim 2.8V$ 、 $1mA/cm^2$ とした。その結果を、下記に示した。

【0062】下記の特性の説明 容量；第1回放電容量(負極材料1g当たりの放電容量)、サイクル性；充放電サイクル性(第1回目の容量の85%になるサイクル数)、 Li の析出；電池を $4.4V$ まで充電し分解し Li 金属の析出の有無を確認(Li 金属析出により内部短絡の可能性増加し安全性が低下する)

【0063】

No. 本発明の 界面活性剤 化合物例 添加量			負極膜厚 μm	容量 mAh/g	サイクル性 回	Li の 析出
1			127	501	390	あり
2			110	489	260	あり
3	W-1	0.3%	127	503	396	なし
4			110	501	380	なし
5	W-1	0.5%	127	505	394	なし
6			110	503	390	なし
7	W-2	0.4%	127	501	392	なし
8	W-3	0.4%	127	499	392	なし
9	W-4	0.6%	127	499	393	なし

添加量；負極材料に対する重量%。

本発明の界面活性剤を含有したサンプル-3からサンプル-9は比較例のサンプル-1, 2に比べ Li 金属の析出がなく、安全性上好ましかった。またプレス圧を上げて負極の膜厚を薄くしても、比較例に比べ容量、サイクル性の低下が小さかった。膜厚が薄い方が同サイズの円筒缶に多量の材料を詰め込めるので好ましい。

【0064】実施例-2

負極材料を1-Aの代わりに、1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-Fをもちいた以外は、実施例のサンプル-1から6を繰り返す、実施例-1と同様の結果を得

た。

【0065】実施例-3

正極シートに本発明の界面活性剤を下記のように添加し、プレス圧を変更し下記の膜厚にした以外は実施例-1のサンプル-1を繰り返すサンプル-10から14を作製した。

下記の特性の説明 容量；第1回放電容量(正極材料1g当たりの放電容量)、サイクル性；充放電サイクル性(第1回目の容量の80%になるサイクル数)、安全性；電流 $1mA/cm^2$ で4時間充電した際の到達最高

温度を示した。低温の方が安全性が良好であった。

【0066】			正極膜厚	容量	サイクル性	安全性
N o . 本発明の 界面活性剤 化合物例 添加量			μm	mAh/g	回	$^{\circ}\text{C}$
10			240	135	420	180
11			196	125	350	210
12	W-1	0.5%	240	136	428	120
13			195	132	420	130
14	W-2	0.5%	240	135	437	125
15			196	133	430	130
16	W-3	0.4%	240	136	445	124
17	W-7	0.8%	240	132	440	134

添加量；正極活物質に対する重量%。

【0067】本発明の界面活性剤を含有したサンプル12からサンプル17は比較例のサンプル10、11に比べ過充電時の温度上昇が少なく安全性が良好であり好ましかった。またプレス圧を上げて正極の膜厚を薄くしても、比較例に比べ容量、サイクル性、安全性の低下が小さかった。膜厚が薄い方が同サイズの円筒缶に多量の材料を詰め込めるので好ましい。

【0068】実施例-4

実施例-1のサンプル1、5と実施例-3のサンプル14の電解液の注液時間は、サンプル5、14がサンプル1の0.6倍であり、好ましかった。

【0069】

【発明の効果】本発明のように、正極材料にリチウム含有遷移金属酸化物、負極材料としてリチウムイオンを吸蔵、放出できる化合物を用い、ノニオン界面活性剤を含

有させると、高い放電作動電圧、大きな放電容量、優れた充放電サイクル特性と過充電時の温度上昇が少なく良好な安全性を有する非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁

【図1】

